

METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING CARBONACEOUS MATERIAL

Publication number: JP2002255521 (A)

Also published as:

Publication date: 2002-09-11

WO20070406 (A1)

Inventor(s): KAJIURA HISASHI; MIYAKOSHI TERUBUMI; TSUTSUI EIKO;
HIRANO HIDETAKA +

Applicant(s): SONY CORP +

Classification:

- International: B01J19/08; B01J31/12; B82B3/00; C01B31/02; D01F9/127;
B01J19/08; B01J31/12; B82B3/00; C01B31/00; D01F9/12;
(IPC1-7) B01J19/08; B01J31/12; B82B3/00; C01B31/02

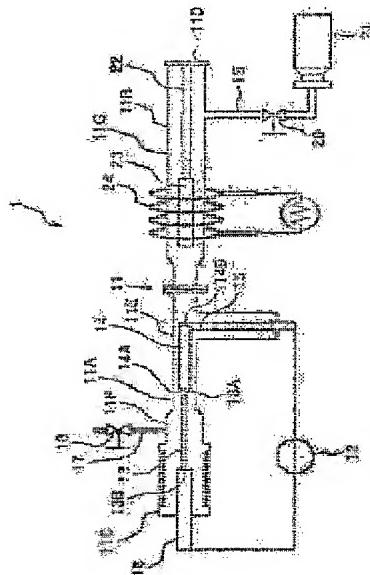
- European: C01B31/02B; D01F9/127; Y01N6/00

Application number: JP20010056327 20010301

Priority number(s): JP20010056327 20010301

Abstract of JP 2002255521 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and an apparatus for producing a carbonaceous material with low cost. **SOLUTION:** The apparatus 1 for producing the carbonaceous material is equipped with a tube reactor 11 and a gas feeding part. An anode 13 and a cathode 14 composing an arc discharge part are set in the tube reactor 11. The anode 13 and the cathode 14 are pure carbon electrodes made by only carbon. The gas feeding part is constituted to be able to feed selectively an organic gas and a catalytic gas into the tube reactor 11. On the method for producing the carbonaceous material, the anode 13 and the cathode 14 are molded using a carbon block. Arc discharge is occurred at the arc discharge part. A mixed gas of the organic gas with the catalytic gas is fed to the arc discharge part in the reactor tube 11. The carbonaceous material is generated from the organic gas as a raw material by catalysis at the arc discharge part.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-255521

(P2002-255521A)

(43)公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁸ (参考)
C 01 B 31/02	101	C 01 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 01 J 19/08 31/12		B 01 J 19/08 31/12	1 0 1 Z 4 G 0 6 9
B 82 B 3/00		B 82 B 3/00	C 4 G 0 7 5 M

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-56327(P2001-56327)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(22)出願日 平成13年3月1日 (2001.3.1)

(72)発明者 梶浦 尚志

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 宮脇 光史

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(74)代理人 100094983

弁理士 北澤 一浩 (外2名)

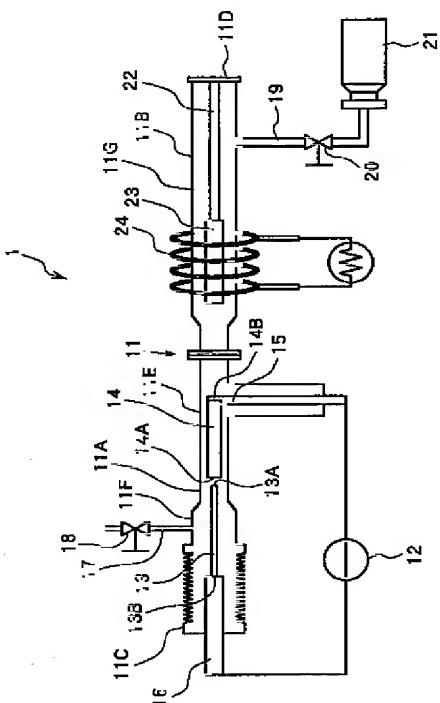
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 炭素質材料の製造方法及び製造装置

(57)【要約】

【課題】 低コストで炭素質材料を製造することができる炭素質材料の製造方法及び製造装置の提供。

【解決手段】 炭素質材料の製造装置1は、反応管11内には、アーク放電部を規定するアノード13、カソード14が設けられている。アノード13、カソード14はカーボンのみからなる純粹炭素電極であり、ガス供給部は、反応管11内に有機ガスと触媒ガスとを選択的に供給可能に構成されている。炭素質材料の製造方法では、カーボン塊をアノード13、カソード14の形状に成形する。次に、アーク放電部においてアーク放電を発生させ、アーク放電部に有機ガスと触媒ガスとの混合ガスを反応管11内に供給し、アーク放電部で触媒作用により有機ガスを原料として炭素質材料が生成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質材料生成室を画成する反応管内に、炭素系材料で構成されたアノードと、該アノードと対向し該アノードとの間でアーク放電部を規定する炭素系材料で構成されたカソードとを配置し、該アノード及びカソード間に電圧を供給してアーク放電がなされ、該アーク放電部で炭素質材料が生成される炭素質材料の製造方法において、アーク放電の際に、該アーク放電部に向って触媒を含有したガスを供給することを特徴とする炭素質材料の製造方法。

【請求項2】 該触媒を含有したガスは、有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項1記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項3】 該触媒を含有したガスは、不活性ガスと触媒ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項1記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項4】 該触媒を含有したガスは、不活性ガスと有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項1記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項5】 該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることを特徴とする請求項1記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項6】 該反応管内の該触媒を含有したガスは、所定方向に流されることを特徴とする請求項1記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項7】 炭素質材料生成室を画成する反応管と、該反応管内に配置され炭素系材料で構成されたアノードと、

該反応管内に該アノードと対向して設けられ、該アノードとの間でアーク放電部を規定する炭素系材料で構成されたカソードと、

該アノード及びカソード間にアーク放電を発生させるために、該アノード及び該カソードに接続された電流供給部とを備えた炭素質材料の製造装置において、該反応管には該アーク放電部に向って触媒を含有したガスを供給するための触媒含有ガス供給部が設けられていることを特徴とする炭素質材料の製造装置。

【請求項8】 該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることを特徴とする請求項7記載の炭素質材料の製造装置。

【請求項9】 該触媒を含有したガスは、有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項7記載の炭素質材料の製造装置。

【請求項10】 該触媒を含有したガスは、不活性ガスと触媒ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項7記載の炭素質材料の製造装置。

【請求項11】 該触媒を含有したガスは、不活性ガスと有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項7記載の炭素質材料の製造装置。

【請求項12】 該反応管内の該触媒を含有したガスを所定方向に流すための流量制御手段が該反応管に接続して設けられており、該触媒含有ガス供給部は、該アーク放電部の少なくとも上流側に位置していることを特徴とする請求項7記載の炭素質材料の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭素質材料の製造方法及び製造装置に関し、特にアーク放電を利用して单層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を製造する炭素質材料の製造方法及び製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、1991年に、S. Iijima, Nature, Vol. 354 (1991) 56において、飯島により初めて報告された新しい材料である。特に、单層カーボンナノチューブ(SWNT)は、いわゆるカイラリティ(chirality)と呼ばれる螺旋の巻き方に因り、電子物性が金属性的性質から半導体的性質まで変化することが理論的に分かっており、次世代の電子材料として有望視され、ナノエレクトロニクス材、電界電子放出エミッタ、高指向性放射源、軟X線源、一次元伝導材、高熱伝導材、水素貯蔵材等への応用を考えられている。又、表面の官能基化、金属被覆、異物質内包により、カーボンナノチューブの応用範囲は更に広がると思われる。

【0003】单層カーボンナノチューブをはじめとする炭素質材料を製造する装置としては、図7に示されるような装置が従来より知られている。この装置には、カソード114とアノード113とが設けられており、これらアノード113とカソード114との間にアーク放電を発生させることによって、炭素質材料の製造が行われる。

【0004】具体的には、炭素質材料の製造装置101には反応管111が設けられており、反応管111の内部には、アノード113とカソード114とが僅かな隙間を隔てて対向配置されている。アノード113は正極側の電流導入端子142に電気的に接続されており、カソード114は負極側の電流導入端子141に電気的に接続されている。これら2つの電流導入端子141、142は、反応管111の外部に設けられた図示せぬ電流供給部に電気的に接続されており、アノード113、カソード114に電圧を印加可能に構成されている。アノード113とカソード114とが互いに対向する先端間でアーク放電部が規定される。アーク放電部は、反応管111の軸方向の略中央に位置している。

【0005】アノード113は、触媒を含有するカーボンにより構成されている。触媒は、具体的には、Fe、Ni等であり、アーク放電を発生することによって单層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を製造する際に用いられる。カソード114は、触媒を含有しない純粹な

カーボンのロッドにより構成されている。アノード113は、アーク放電部において単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を製造するときに原料として用いられるため消耗する。この消耗により、アノード113とカソード114との間の隙間が広がりアーク放電が生じなくなってしまうことを防止するため、カソード114とアノード113との間の隙間は、常に一定に保たれるように構成されている。即ち、カソード114と対向しているアノード113の一端に対する反対側の他端は、アノード113をアノード113の長手方向に移動可能とする直線運動導入機構116によって支持されている。

【0006】反応管111には図示せぬ貫通孔が形成されており、図示せぬ貫通孔には、図示せぬ不活性ガス注入器が接続されている。図示せぬ不活性ガス注入器によって、反応管111内部をHeやAr等の不活性ガスで充満可能に構成されている。図示せぬ貫通孔は、開閉可能に構成されており、不活性ガスが反応管111内に供給された後、アーク放電時に閉じられる。

【0007】アノード113は、カーボンを粉状に粉碎し、粉状のカーボンにFe、Ni等の触媒金属の粉体を混ぜたものを、棒状に成形し、更に、焼成、加工することによって製造される。カソード114は、カーボン塊がそのまま棒状に成形されて製造される。次に、アノード113とカソード114とを、炭素質材料の製造装置101内部にセットし、一旦、反応管111内部を真空する。その後に、図示せぬ不活性ガス注入器によって反応管111内部を不活性ガスで充満し、図示せぬ貫通孔を閉じて、反応管111内部と大気とを遮断する。そして、アーク放電を行い、触媒金属の触媒作用よりアノード113を構成するカーボンを原料として単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料の製造を行う。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の炭素質材料の製造方法及び製造装置101では、上述のように、触媒金属を含有するアノード113を製造するのに多大な手間と費用を要していた。即ち、カーボンロッドでアノード113を構成する場合には、上述のように、先ずカーボンを粉状に粉碎し、粉状のカーボンに触媒金属の粉体を混ぜたものを、アノードの形状に成形し、更に、焼成、加工しなければならなかった。このため、炭素質材料の製造装置101の効率的な製造とコストダウンとを妨げるという重大な問題が生じており、結果的に、単層カーボンナノチューブ等の炭素質材料の効率的な製造とコストダウンとを妨げていた。

【0009】そこで本発明は、低いコストで炭素質材料を製造することができる炭素質材料の製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、炭素質材料生成室を画成する反応管内

に、炭素系材料で構成されたアノードと、該アノードと対向し該アノードとの間でアーク放電部を規定する炭素系材料で構成されたカソードとを配置し、該アノード及びカソード間に電圧を供給してアーク放電がなされ、該アーク放電部で炭素質材料が生成される炭素質材料の製造方法において、アーク放電の際に、該アーク放電部に向って触媒を含有したガスを供給する炭素質材料の製造方法を提供している。

【0011】ここで、該触媒を含有したガスは、有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることが好ましい。

【0012】又、該触媒を含有したガスは、不活性ガスと触媒ガスとの混合ガスであることが好ましい。

【0013】又、該触媒を含有したガスは、不活性ガスと有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることが好ましい。

【0014】又、該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることが好ましい。

【0015】又、該反応管内の該触媒を含有したガスは、所定方向に流されることが好ましい。

【0016】本発明は、更に、炭素質材料生成室を画成する反応管と、該反応管内に配置され炭素系材料で構成されたアノードと、該反応管内に該アノードと対向して設けられ、該アノードとの間でアーク放電部を規定する炭素系材料で構成されたカソードと、該アノード及びカソード間にアーク放電を発生させるために、該アノード及び該カソードに接続された電流供給部とを備えた炭素質材料の製造装置において、該反応管には該アーク放電部に向って触媒を含有したガスを供給するための触媒含有ガス供給部が設けられている炭素質材料の製造装置を提供している。

【0017】ここで、該アノードは、触媒を含有しない炭素系材料で構成されていることが好ましい。

【0018】又、該触媒を含有したガスは、有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることが好ましい。

【0019】又、該触媒を含有したガスは、不活性ガスと触媒ガスとの混合ガスであることが好ましい。

【0020】又、該触媒を含有したガスは、不活性ガスと有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであることが好ましい。

【0021】又、該反応管内の該触媒を含有したガスを所定方向に流すための流量制御手段が該反応管に接続して設けられており、該触媒含有ガス供給部は、該アーク放電部の少なくとも上流側に位置していることが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態による炭素質材料の製造方法及び製造装置について図1乃至図3に基づき説明する。

【0023】炭素質材料の製造装置1は、主として単層カーボンナノチューブを製造する。図1に示されるよう

に、炭素質材料の製造装置1は、略筒状の反応管11及び電流供給部12を有し、反応管11は、略筒状をした左側反応管11Aと右側反応管11Bとの2つの部分から構成されている。従って、反応管11は、左側反応管11Aと右側反応管11Bとに分離可能に構成されており、後述の捕獲器23から单層カーボンナノチューブを取り出しやすい構造となっている。反応管11は石英からなり、耐熱性に優れ、化学的に安定な性質を持つ。

【0024】左側反応管11Aの内部には、棒状のアノード13とカソード14とが設けられている。アノード13及びカソード14は、純粋なカーボンにより構成されている。アノード13、カソード14の直径は、それぞれ10mm、15mmである。アノード13とカソード14とは同一線上に配置されており、アノード13の一端13Aとカソード14の一端14Aとは、僅かな隙間を隔てて対向配置されている。アノード13の他端13Bは、電流供給部12の正極に電気的に接続されており、カソード14の他端14Bは、電流供給部12の負極に電気的に接続されており、アノード13、カソード14に電流を供給することによって、アノード13の一端13Aとカソード14の一端14Aとの間にアーク放電を発生可能に構成されている。図示せぬ切換スイッチにより、電極の極性を逆にすることもできるように構成されており、アノード13の位置とカソード14の位置とを逆にしてアーク放電を発生させることもできるよう構成されている。アノード13とカソード14とが互いに対向する先端間でアーク放電部が規定される。アーク放電部は、左側反応管11Aの軸方向の略中央に位置している。

【0025】アノード13は、单層カーボンナノチューブ等の炭素質材料の製造する際に炭素質材料の原料として用いられるため消耗する。この消耗により、アノード13とカソード14との間の隙間が広がることによりアーク放電が生じなくなってしまうことを防止するため、アノード13とカソード14との間の隙間は、常に一定に保たれるように構成されている。即ち、アノード13の他端13Bは、直線運動導入機構16によって支持されており、アノード13をアノード13の長手方向に移動可能としている。カソード14の他端14Bは、カソード14を移動不能に支持する支持部材15によって支持されている。

【0026】反応管11の両端は、反応管11の端部を覆う蓋体11C、11Dがそれぞれ設けられており、反応管11内を大気から遮断する。反応管11の両端は円形をしているため、反応管11の両端を覆う蓋体11C、11Dの形状も円形をしている。反応管11の一部であって、蓋体11Cからアーク放電部の方へ少し寄った位置には、ガスを反応管内に供給するための供給管17が設けられており、供給管17の内部は反応管11の内部に連通している。

【0027】供給管17は、図2に示されるように、左側反応管11Aの周面の接線方向に延出して設けられている。従って、左側反応管11A内に供給されるガスも、反応管11の接線方向から供給される。このため、供給されたガスは、図2に矢印で示されるように、反応管11内で螺旋流となり、螺旋流のままアーク放電部に供給されるように構成されている。

【0028】供給管17の一部には、流量制御手段たる供給管フローメータ18(図1)が設けられており、反応管11と接続されている供給管17の一端に対する他端には、図示せぬガス供給部が設けられている。図示せぬガス供給部は、不活性ガス、又は触媒ガスと有機ガスとの混合ガスを選択的に供給可能に構成されている。触媒ガスとしては、具体的には昇華した状態のフェロセンが使用される。不活性ガスとしては、ヘリウムガスが使用される。有機ガスは、アノードをなすカーボンと共に、生成される单層カーボンナノチューブ等の炭素質材料の原料をなし、メタンガス単体が使用される。供給管フローメータ18は、供給管17内を流れ反応管11内に供給される混合ガスの流速を調節可能に構成されている。反応管11内のガスの最大流量は5L/minである。

【0029】左側反応管11A内のアーク放電部に、生成される炭素質材料の原料たる有機ガスが供給されるため、アノードが炭素質材料の原料として用いられる比率が低くなり、アノードの消耗を大幅に減じができる。又、反応管11内のアーク放電部に触媒ガスが供給されるため、触媒とカーボンと混合してアノードを構成する必要がなくなり、アノード製造の手間とコストとを低減することができ、单層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を安価で容易に製造することができる。

【0030】又、螺旋流のままアーク放電部にガスが供給されるため、アーク放電部において触媒ガスや有機ガスが均一に供給され、均一な放電を得ることができ、安定した質の炭素質材料の生成を確保することができる。

【0031】右側反応管11Bの一部であって蓋体11Dからアーク放電部の方へ少し寄った位置には、反応管内からガスを排出するための排出管19が設けられており、排出管19の内部は反応管11の内部に連通している。排出管19の一部には、排出管フローメータ20が設けられており、反応管11と接続されている排出管19の一端に対する他端には、ポンプ21が設けられている。ポンプ21は、負圧によって反応管11内部のガスを吸引することによって、反応管11内部のガスを反応管11内部から排出可能に構成されている。排出管フローメータ20は、ポンプ21による吸引力を調節可能に構成されている。

【0032】円形をした蓋体11Dの中央には、反応管11の軸方向、即ち、アーク放電部に向かって延出する棒状の捕獲器支持部材22が設けられている。蓋体11

Dと接続されている捕獲器支持部材22の一端に対する他端には、アーク放電部で生成された单層カーボンナノチューブ等を含む炭素質材料を捕獲するための捕獲器23が設けられている。捕獲器23は、黒鉛ロッドからなり、円柱形状をし、その長手方向の一端が捕獲器支持部材22に接続されている。捕獲器23は、右側反応管11B内部であって右側反応管11Bの軸方向の略中央からアーク放電部寄りの所定の位置までの部分に位置している。この位置は、供給管17から供給されるガスの流れに着目すれば、アーク放電部よりも下流側であり、これに対して供給管17の設けられている位置は、アーク放電部よりも上流側である。アーク放電部で生成される炭素質材料には、Web状サンプル、アモルファス状カーボン、黒鉛、触媒が含まれるが、この順に密度が大きくなる。この密度の違いに着目し、ガスの流量を適当な値とすることにより、下流側に設けられた捕獲器23でWeb状サンプルのみを選択的に得ることができるように構成されている。捕獲器23に捕獲された单層カーボンナノチューブを取出す際には、左側反応管11Aと右側反応管11Bとを分割して取り出すことができるよう構成されている。

【0033】右側反応管11B内部の捕獲器23に捕獲された炭素質材料を加熱するために、捕獲器23が設けられている位置に対して、右側反応管11Bの外周を巻回するようにRFヒーター24が設けられている。捕獲された炭素質材料を、捕獲器23に捕獲されたままの状態で、RFヒーター24により加熱することができるため、得られた炭素質材料を大気に曝すことなく精製処理することができる。このため、触媒に含まれるFe等の不純物を酸化することなく除去することことができ、且つ、結晶性の悪い单層カーボンナノチューブを再配列し結晶性の良い单層カーボンナノチューブとすることができます、炭素質材料中の单層カーボンナノチューブの比率を、効率よく高めることができる。

【0034】反応管11の径は、図1及び図3に示されるように、全ての部分において均一となってはおらず、部分的に径の小さい縮径部11Eを有している。即ち、反応管11の左端部からアーク放電部に向かって供給管17の設けられている位置を過ぎた辺りまでは、径の大きい大径部11Fが同一径で続いているが、この位置から、径の小さな縮径部11Eとなりアーク放電部に至り、ガスの流れ方向下流側の捕獲器23が設けられている直前まで縮径部11Eは続く。縮径部11Eとなっている部分はその区間内で同一径である。捕獲器23の直前から再び反応管11の左端部と同一の大径部11Gとなり、排出管19の設けられている位置を過ぎて反応管11の右端部へと至る。この大径部11Gも区間内では同一径である。縮径部11Eの径は、30mmであり、大径部11F、11Gの径は50mmである。このように、大径部11F、11G、縮径部11Eは、反応管内

の雰囲気ガスの対流を防止できる程度に小さく構成されている。

【0035】又、アーク放電部の位置において反応管11の径が細い縮径部11Eとなっており、縮径部11Eの断面積が、供給管17の設けられている大径部11Fの断面積よりも小さいため、原料ガスたる有機ガスを図3の矢印に示されるように、効率的にアーク放電部に収束させることができ、安定した原料ガスの供給を行うことができる。このため、アーク放電部で有機ガスが希薄になることを防ぐことができ、安定した放電が可能となり、安定して炭素質材料を生成することができる。

【0036】又、アーク放電部を過ぎて捕獲器23の直前まで縮径部11Eとなっているため、反応管11内を流れるガス流速を高めることができ、アーク放電部と捕獲器23との間の反応管11の内周面部分に、生成した炭素質材料が付着してしまうのを極力防ぐことができ、効率よく捕獲器23にて炭素質材料を捕獲することができる。

【0037】又、捕獲器23の直前の位置において大径部11Gとなっており、捕獲器23の周囲を流れるガスの流速を低下させることができるので、生成した炭素質材料が捕獲器23に捕獲されずに通過してしまうのを極力防ぐことができる。

【0038】次に、单層カーボンナノチューブ等の炭素質材料の製造方法について説明する。炭素質材料の製造に先立ち、先ず、アノード13が製造される。即ち、カーボン塊を棒状に削り、アノード13、カソード14のそれぞれの形状とする。

【0039】次に、アノード13、カソード14を直線運動導入機構16、支持部材15にそれぞれセットし、一旦、反応管11内を10⁻¹Pa以下に真空引きする。そして、反応管11内部に、図示せぬガス供給部から供給管を介して不活性ガスを供給し、反応管11内を約66.7kPa(500Torr)にする。その後、不活性ガスの供給を止め、アーク放電部においてアーク放電を発生させ、図示せぬガス供給部から触媒ガスと有機ガスとの混合ガスを供給し、これと同時に、ポンプ21を動作させて反応管11内のガスを排出し、反応管11内にガスの流れを生じさせる。混合ガス中の触媒ガスの比率は、触媒ガスが50wt%である。この間、反応管11内の気圧は約66.7kPaに保たれ、アーク放電を行う時間は30分間である。このときガスは、供給管17から左側反応管11Aの内周面接線方向に供給されるため、反応管11内部、特にアーク放電部において螺旋流となっている。又、アーク放電部の位置においては反応管11の径が小さい縮径部11Eとなっているため、原料ガスたる有機ガスと触媒ガスとの混合ガスを効率的にアーク放電部に収束させている。この状態で、单層カーボンナノチューブ等を含む炭素質材料がアーク放電部において生成され、有機ガスと触媒ガスとの混合ガ

スの流れによって捕獲器23へと搬送される。

【0040】アーク放電が終了した後に、反応管11内を 10^{-1} Pa以下に真空引きし、この状態で、捕獲器23によって捕獲された炭素質材料を、RFヒーター24によって加熱する。加熱温度、時間は、1100°Cで30分間である。以上の製造工程によって、純度の高い单層カーボンナノチューブが、高効率で製造される。

【0041】次に、本発明による炭素質材料の製造方法及び装置について実験を行った。実験では、本実施の形態における炭素質材料の製造装置1を用いて、反応管11内に供給される混合ガス中の触媒ガス（フェロセン）の比率の変化に対する炭素質材料の回収量と、回収された炭素質材料中に含まれるFeの含有量とを調べることにより行った。このFeは、触媒ガスたるフェロセン中に含まれていたFeであり、生成された单層カーボンナノチューブに含まれる不純物である。この実験では、触媒ガスの比率に対する不純物Feの量を明らかにするため、捕獲器23に捕獲された炭素質材料に対してRFヒーター24による加熱は行わなかった。

【0042】

【表1】

触媒 (wt%) (フェロセン)	回収量 (g)	Fe の含有量 (%)
55	2.1	50
50	2.1	30
20	2.0	15
4	1.8	2
2	0.9	1

【0043】表1に示されるように、触媒の比率が2%と低いときには、炭素質材料の回収量は0.9gと少ない。触媒の比率を4%、20%と高めてゆくにつれて炭素質材料の回収量は1.8g、2.0gと多くなる。しかし、触媒の比率を50%、55%と高めても、回収量は2.1gより増加しない。一方、回収された炭素質材料中の不純物Feの含有量は、触媒の比率が高くなるに従い多くなる。従って、触媒の比率が50%、55%と高くなると、回収された炭素質材料中の单層カーボンナノチューブの比率が低くなってしまうことになる。以上より、混合ガス中の触媒ガスの比率は4~50%が適当であることが分かる。この範囲内で炭素質材料を製造し、回収した炭素質材料についてTEM観察を行った結果、図4に示されるように、純度の高い单層カーボンナノチューブが多量に含まれているのが観察された。

【0044】本発明による炭素質材料の製造方法及び製造装置は上述した実施の形態に限定されず、特許請求の範囲に記載した範囲で種々の変形や改良が可能である。

例えば、本実施の形態では、触媒ガスと有機ガスとの混合ガスとしたが、He、Ar等の不活性ガスと触媒ガスとの混合ガスとしてもよく、触媒ガスと有機ガスと不活性ガスとの混合ガスとしてもよい。

【0045】又、触媒ガスとして、フェロセンを昇華させたものを用いたが、フェロセンに代えてフェロセン以外の他のメタロセン、即ち、フェロセン中のFeに代えてNiを有するニッケロセンや、Feに代えてCoを有するコバルトセン（Bis(cyclopentadienyl)cobalt）等を用いてもよく、又、これらを混合したもの、例えば、フェロセンとニッケロセンとを混合したもの等を用いてもよい。

【0046】又、アノード13、カソード14は純粹なカーボンにより構成されたが、予めFe、Ni、Co等の触媒を含有しているような材料を用いてアノードを製造する場合には、これらの触媒をカーボンロッドからわざわざ除去する必要はなく、そのまま使用してよい。

【0047】又、反応管内に供給される有機ガスとしては、メタンガス単体を用いたが、メタン、エタン、ブタン等のアルカン類のガスの単体または混合物でもよい。これらが特に好ましいが、これらに代えて、アルケン類、アルキン類、芳香族等の有機ガスの単体又は混合物を用いることができる。

【0048】又、不活性ガスとしては、ヘリウムガスに代えてアルゴンガス、ネオンガス等を用いてもよい。

【0049】又、混合ガスの比率は、触媒ガスを50wt%としたが、4~50%の範囲内であればよい。

【0050】又、反応管11は石英により構成されたが、SUS304、SUS316、タンタル、モリブデン等により構成されてもよい。即ち、溶接可能であり、耐熱性が高く、化学的に安定であり、高周波の影響を受けない物質であればよい。又、反応管11の一部であってアーク放電部周辺の位置のみをこれらの物質で構成するようにしてもよい。

【0051】又、RFヒーター24に代えて電気炉又は赤外炉を設けて、捕獲器23に捕獲された单層カーボンナノチューブを含む炭素質材料の加熱を行ってもよい。

【0052】又、RFヒーター24による加熱をアーク放電が終了してから行ったが、アーク放電を行うのと同時に加熱してもよい。このようにすることによって、单層カーボンナノチューブ等の炭素質材料を短時間で製造することができる

【0053】又、アーク放電が行われているときの反応管11内の気圧を66.7kPa(500Torr)としたが、約13.3~333.3kPa(100~2500Torr)の範囲内であればよい。

【0054】又、ガスを供給する供給管17を反応管11に1つだけ設けたが、図6に示されるように、複数接線方向に設けてもよい。この場合でも、供給管を、アーク放電部よりもガスの流れ方向上流側の位置に設ける。

さらに、複数の種類の異なるガスを、それぞれ別個に独立して各供給管から反応管内に供給するようにして、反応管内で複数のガスを混合するようにしてもよい。又、各供給管にはそれぞれフローメータを設けて、各供給管から供給されるガスの流速をそれぞれ速度 v_1 、速度 v_2 として異なるようにすれば、反応管内で発生する混合ガスの螺旋流を強力にすることができ、第1の管で第1のガスを、第2管で第2のガスを流すといったことが可能となるので、両者の配合の制御が容易となるばかりか、反応管にガスを導入する前に第1のガスと第2のガスとを混合させておくという手間を省略できる。更に、第1のガスと第2のガスとが混ざり易くなり、混合ガスの均質性を高めることができる。

【0055】又、ガスを供給する供給管17は、反応管17の周面の接線方向に延出して設けられていたが、このことに加えて、アーク放電部から捕獲器へと向かう方向に対して鋭角に延びて反応管に接続されるようにしてもよい。このようにすれば、反応管内で発生する混合ガスの螺旋流の、下流方向への流速を速くすることができる。

【0056】又、上述した混合ガスの螺旋流をより良好に形成するために、反応管よりも径の小さい内管が、反応管内に反応管と同軸的に配置されていてもよい。この内管は、少なくとも供給管が設けられている位置に設けられる。

【0057】又、反応管11の縮径部11Eを、アーク放電部の位置から捕獲器23の直前までの位置としたが、アーク放電部の位置のみを縮径部としてもよい。

【0058】又、反応管11の一部であって捕獲器23の周辺を大径部11Gとしたが、この部分も縮径部として、縮径部11Eを右側反応管11B全体に延長するような形状にしてもよい。

【0059】又、捕獲器23に捕獲された炭素質材料の加熱を真空下で行ったが、減圧下で行ってもよく、又、真空下、減圧下以外の状態で行ってもよい。

【0060】又、反応管11のアーク放電部近傍には、アーク放電の状態を監視するための窓を設けてもよい。

【0061】又、ガスを供給する供給管17は、反応管17の周面の接線方向に延出して設けられていたが、どの様な方向に延出するようにしてもよい。

【0062】又、反応管11に縮径部11Eを設けたが、縮径部を設けなくてもよい。

【0063】又、本実施の形態による炭素質材料の製造装置は、RFヒーター24を有していたが、RFヒーター24を設げずに、捕獲器及び捕獲器支持部材に冷却機構を設けてもよい。冷却機構を設けることにより、捕獲器に捕獲された炭素質材料を短時間で冷却することができるため、炭素質材料の生成後、直ぐに炭素質材料を反応管内から取出すことができる。

【0064】具体的には、図5に示されるように、反応

管11の他端に設けられた蓋体11D'には、反応管11の軸方向に貫通する貫通孔が形成されており、貫通孔には、二重管をなす捕獲器支持部材25が貫通した状態で設けられている。従って、捕獲器支持部材25の一部は、反応管11内部に位置している。捕獲器支持部材25の一端であって反応管11内に位置している側の端部には、捕獲器26が設けられている。捕獲器26の内部は、捕獲器支持部材25の外管の内周と内管の外周とで画成される空間に連通する空間と、捕獲器支持部材25の内管の内周により画成される空間に連通する空間とが形成されている。これら2の空間は互いに連通している。この構成により、捕獲器支持部材25の端部であって捕獲器26が設けられていない側から、内管の内周により画成させる空間に冷却水が注入されると、冷却水は、内管の内周により画成される空間を通過して捕獲器26内に到達し、捕獲器を冷却し、捕獲器支持部材25の外管の内周と内管の外周とで画成される空間へ流込み、捕獲器支持部材25の他端から排出されるように構成される。

【0065】

【発明の効果】請求項1記載の炭素質材料の製造方法によれば、アーク放電の際にアーク放電部に向って触媒を含有したガスを供給するので、アノードを触媒を含有させずに製造することができる。よって、従来のように粉砕カーボンと粉体状の触媒とを混合、成形、焼成、加工してアノードを製造するという手間が大幅に縮減され、これらの製造が簡単となる。

【0066】請求項2記載の炭素質材料の製造方法によれば、触媒を含有したガスが有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであるため、アーク放電による炭素の消費が有機ガスによって補われる所以、アノードの消費量が減り、長期に亘ってのアーク放電が可能となり、且つ、アノードを触媒を含有させずに製造することができる。

【0067】請求項3記載の炭素質材料の製造方法によれば、触媒を含有したガスは不活性ガスと触媒ガスとの混合ガスであるため、アノードを触媒を含有させずに製造することができる。

【0068】請求項4記載の炭素質材料の製造方法によれば、触媒を含有したガスが不活性ガスと有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであるため、アーク放電による炭素の消費が有機ガスによって補われる所以、アノードの消費量が減り、長期に亘ってのアーク放電が可能となり、且つ、アノードを触媒を含有させずに製造することができる。

【0069】請求項5記載の炭素質材料の製造方法によれば、アノードは触媒を含有しない炭素系材料で構成されているので、アノードを触媒を含有しない炭素質材料のみ、例えばグラファイト棒等で製造することができる。

【0070】請求項6記載の炭素質材料の製造方法によ

れば、反応管内の触媒を含有したガスは、所定方向に流されるので、反応管内で積極的なガス流が発生する。そのため、アーク放電により生成された炭素質材料は、任意の反応管の内壁面に付着することなく、所定の方向に流され、反応管内の所定箇所に集合又は凝集することができ、回収が容易となる。

【0071】請求項7記載の炭素質材料の製造装置によれば、アノードは触媒を含有させずに構成されているので、従来装置のように粉碎カーボンと粉体状の金属触媒とを混合、成形、焼成、加工してアノードを製造するという手間が大幅に縮減され、製造が簡単となる。

【0072】請求項8記載の炭素質材料の製造装置によれば、アノードは触媒を含有しない炭素系材料で構成されているので、アノードを触媒を含有しない炭素質材料のみ、例えばグラファイト棒等で構成することができる。

【0073】請求項9記載の炭素質材料の製造装置によれば、触媒を含有したガスが有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであるため、アーク放電による炭素の消費が有機ガスによって補われるので、アノードの消費量が減り、長期に亘ってのアーク放電が可能となり、且つ、アノードを触媒を含有させずに製造することができる。

【0074】請求項10記載の炭素質材料の製造装置によれば、触媒を含有したガスは不活性ガスと触媒ガスとの混合ガスであるため、アノードを触媒を含有させずに製造することができる。

【0075】請求項11記載の炭素質材料の製造装置によれば、触媒を含有したガスが不活性ガスと有機ガスと触媒ガスとの混合ガスであるため、アーク放電による炭素の消費が有機ガスによって補われるので、アノードの消費量が減り、長期に亘ってのアーク放電が可能となり、且つ、アノードを触媒を含有させずに製造すること

ができる。

【0076】請求項12記載の炭素質材料の製造装置によれば、流量制御手段によって触媒を含有したガスが所定方向に流されるため、反応管内で積極的なガス流が発生する。そのため、アーク放電により生成された炭素質材料は、任意の反応管の内壁面に付着することなく、所定の方向に流れ、反応管内の所定箇所に集合又は凝集することができ、その回収が容易となる。また、触媒含有ガス供給部は、アーク放電部の少なくとも上流側に位置しているので、必ずアーク放電部を通過し、炭素質材料を効率的に生成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態による炭素質材料の製造装置を示す概略図。

【図2】本発明の実施の形態による炭素質材料の製造装置の反応管の、供給管が設けられた部分を示す概略図。

【図3】本発明の実施の形態による炭素質材料の製造装置の反応管の、縮径部を示す概略図。

【図4】本発明による炭素質材料の製造方法及び製造装置により得られた炭素質材料のTEM写真。

【図5】本発明の実施の形態の変形例を示す概略図。

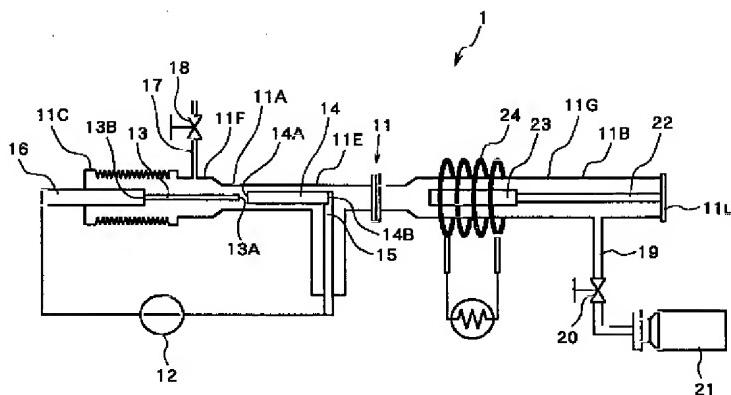
【図6】本発明の実施の形態の変形例の反応管の、供給管が設けられた部分を示す概略図。

【図7】従来の炭素質材料の製造装置を示す概略図。

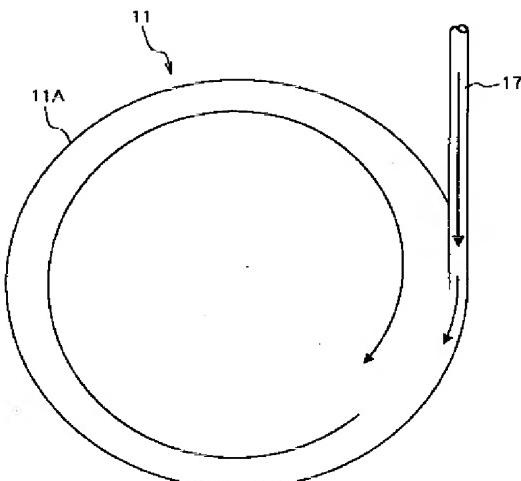
【符号の説明】

- 1 炭素質材料の製造装置
- 11 反応管
- 12 電流供給部
- 13 アノード
- 14 カソード
- 16 供給管
- 17 供給管フローメータ

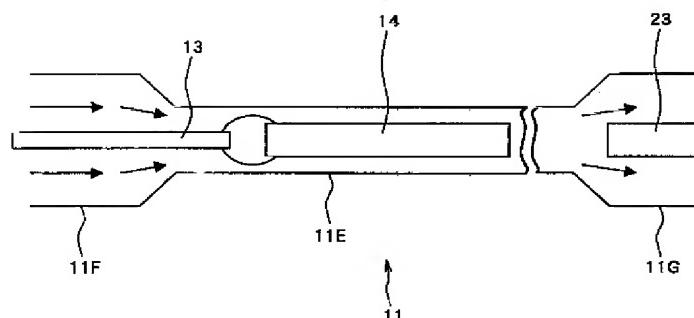
【図1】



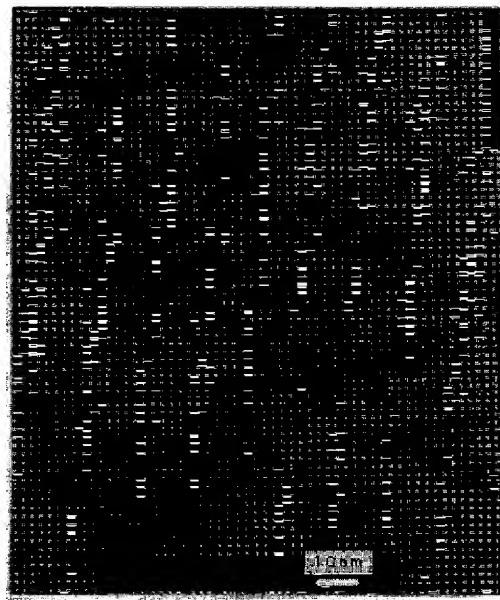
【図2】



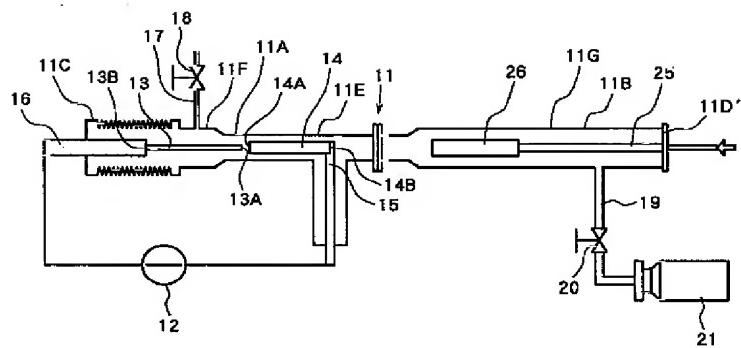
【図3】



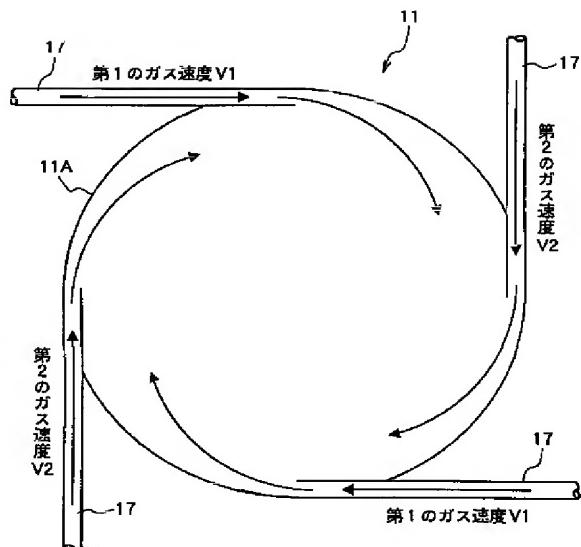
【図4】



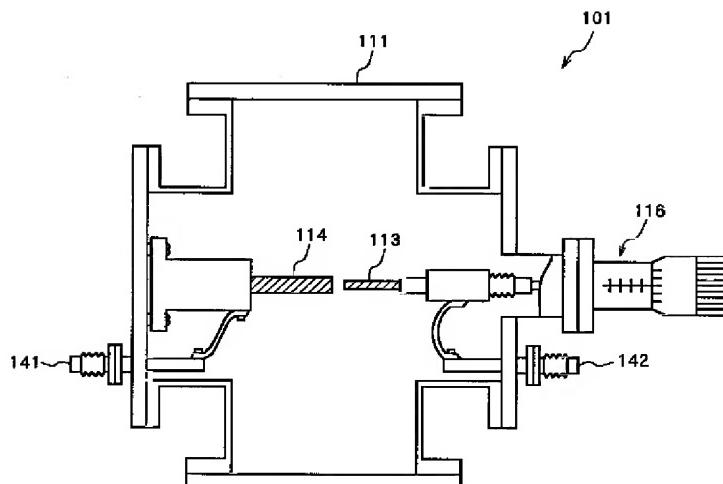
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 简井 栄光
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CA01 CA02 CB01 CC08 CC09
CC10

(72)発明者 平野 英孝
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

4G069 AA06 BA27B BC66B BC67B
BC68B CD10 DA01
4G075 AA23 AA62 BB02 BD14 CA17
CA54 CA57 CA63